

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 40 30 727 A 1

51 Int. Cl.⁵:
C 09 C 1/62
C 09 C 1/64
C 09 B 67/08

21 Aktenzeichen: P 40 30 727.1
22 Anmeldetag: 28. 9. 90
43 Offenlegungstag: 2. 4. 92

DE 40 30 727 A 1

71 Anmelder:

Eckart-Werke Standard Bronzepulver-Werke Carl
Eckart GmbH & Co., 8510 Fürth, DE

74 Vertreter:

Louis, D., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., 8183
Rottach-Egern; Pöhlau, C., Dipl.-Phys., 8500
Nürnberg; Lohrenz, F., Dipl.-Ing., 8130 Starnberg;
Segeth, W., Dipl.-Phys., Pat.-Anwälte, 8500
Nürnberg

72 Erfinder:

Reißer, Wolfgang, Dipl.-Chem. Dr., 8563
Schneittach, DE; Sommer, Günter, Dipl.-Chem. Dr.,
8560 Lauf, DE

54 Kunstharzbeschichtete Metallpigmente, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

57 Die Erfindung beschreibt neue kunstharzbeschichtete Metallpigmente, die eine an der Oberfläche der Pulverteilchen kovalent gebundene Siloxanbeschichtung aufweisen, an der ein dreidimensional vernetzter Kunstharzüberzug kovalent gebunden ist. Solche Pigmente können erhalten werden durch Erzeugung einer siliziumorganischen Belegung der Pigmentoberfläche, anschließende Umwandlung dieser Belegung in eine Siloxanbeschichtung und anschließende Umsetzung mit einer den Kunstharzüberzug bildenden niedermolekularen Verbindung. Die erfindungsgemäßen Metallpigmente eignen sich besonders für die Herstellung von Lack-, Farb- und Anstrichmittelzusammensetzungen auf Wasserbasis.

DE 40 30 727 A 1

Beschreibung

Die Erfindung beschreibt neue Metallpigmente, insbesondere auf Aluminiumbasis, mit einer vergleichsweise hohen Beständigkeit gegen Wasser und Chemikalien. Wegen ihrer Lagerbeständigkeit eignen sich solche Pigmente insbesondere zur Herstellung von Metallic-Lacken und -Druckfarben auf Wasserbasis.

Wäßrige Lack- und Druckfarbensysteme gewinnen aus Umweltschutzgründen ständig an Bedeutung. In solchen Systemen können Metallpigmente mit einer reaktiven Oberfläche nicht oder nur begrenzt eingesetzt werden, weil diese sich im Laufe der Zeit chemisch verändert, was im allgemeinen zur Beeinträchtigung der optischen Eigenschaften der Metallpigmentteilchen (Glanz, Brillanz) führt. Dies gilt insbesondere für Aluminiumpigmente, die in Kontakt mit Wasser unter Bildung von Wasserstoff reagieren, insbesondere in sauren oder alkalischen Medien. Eine alkalische Umgebung für die Metallpigmentteilchen liegt oft in den basisch eingestellten wäßrigen Beschichtungszusammensetzungen vor.

Es sind eine Reihe von Vorschlägen zur Stabilisierung der Oberfläche von Metallpigmenten, insbesondere solchen auf Aluminiumbasis, gegen den Angriff von Chemikalien und Wasser bekannt, vor allem zu dem Zwecke, solche Pigmente in wäßrigen, Bindemittel enthaltenden Lack- und Farbenzusammensetzungen verwenden zu können. Dabei betrifft eine Vorschlagsgattung die Inhibierung der Reaktion mit Wasser durch Adsorption von Korrosionsinhibitoren auf den Pigmentoberflächen. Geeignete Inhibitoren für diesen Zweck sind spezielle Borate, Phosphate, Vanadate, organische Phosphorsäureverbindungen (Ester) und gewisse Fettsäuren in monomerer oder polymerer (oligomerer) Form (z. B. Dimersäure).

Auf diesem Wege läßt sich jedoch keine, insbesondere für die Verwendung der Metallpigmente in wäßrigen Zusammensetzungen ausreichende Passivierung erreichen, ganz abgesehen davon, daß die optischen Eigenschaften der Pigmente durch die Behandlung mit solchen Korrosionsinhibitoren stark beeinträchtigt werden.

Eine wirksame passivierende Behandlung von Aluminiumpigmenten wird in der DE-OS 36 36 183 beschrieben. Dabei wirkt Chromsäure auf die Pigmentoberfläche in solcher Weise ein, daß unter Beibehaltung der guten optischen Eigenschaften des Metallpulvers eine hohe Gasungsstabilität, auch in Gegenwart von Wasser, erreicht wird, so daß sich solche chromsäurebehandelten Aluminiumpigmente zur Herstellung hochwertiger und lagerstabiler Beschichtungszusammensetzungen (z. B. Lacken, Druckfarben, Anstrichmittel) eignen. Die Verwendung toxischer Chromsäure wirft jedoch verschiedene ökologische Probleme auf. Auch ist der Gehalt der Pigmente an Chromverbindungen in manchen Fällen unerwünscht.

Eine andere Gattung von bekannten Vorschlägen zur Herabsetzung der Reaktivität von Aluminiumpigmenten ist auf die Beschichtung der Pigmente mit schützenden Kunstharzüberzügen gerichtet. Voraussetzung für eine wirksame Stabilisierung der Pigmente gegen chemische und damit auch physikalische Veränderungen ist ein geschlossener und gut haftender Überzug auf der Pigmentoberfläche. Eine solche Haftung kann nur dann erreicht werden, wenn das organische Material mittels pigmentaffinen Haftgruppen, beispielsweise Carboxylat- oder Phosphatgruppen, auf den Pigmentteilchen chemisch gebunden (chemisorbiert) wird.

Zu diesem Zwecke wird in den EP-A1 01 70 474 und 03 19 971 eine Pigmentbeschichtung mit phosphorsäuremodifizierten Harzen vorgeschlagen. In diese Richtung geht auch das in der DE-OS 36 30 356 beschriebene zweistufige Verfahren. Hierbei werden die Pigmente zuerst mit einer als Haftvermittler wirkenden, ethylenisch ungesättigten Carbonsäure und/oder einem ethylenisch ungesättigten Phosphorsäure-mono- oder -diester überzogen, wonach durch Zugabe eines Monomers mit mindestens 3 ethylenischen Doppelbindungen durch radikalische Polymerisation ein Kunstharzüberzug mit dreidimensionaler Struktur gebildet wird. Diese Beschichtungsverfahren, bei dem die Harze über Carboxylat- und/oder Phosphatgruppen auf der Pigmentoberfläche haften, führt zwar zu Aluminiumpigmenten, die für viele Zwecke eine ausreichende Gasungsstabilität in Wasser aufweisen. In den oft basisch eingestellten wäßrigen Lack- und Druckfarbensystemen ist jedoch die Gasungsstabilität unbefriedigend, weil die Carboxylat- bzw. Phosphathaftgruppen in solchen Systemen nicht ausreichend hydrolysestabil sind, so daß sich der Kunstharzüberzug nach relativ kurzer Lagerzeit von der Pigmentoberfläche zumindest partiell ablöst.

Die US-PS 42 13 886 beschreibt die Herstellung eines kunstharzbeschichteten Aluminiumpigments, bei dem ein die Außenbeschichtung bildendes Acrylatharz (Lauf der Basis eines Alkylacrylats oder Alkylmethacrylats) über Silangruppen auf der Pigmentoberfläche gebunden ist. Dabei wird zunächst ein ethylenisch ungesättigtes Silan auf dem Pigment adsorbiert, wonach die in dem Silan vorliegenden Doppelbindungen mit einem Acrylmonomeren radikalisch zu einem Acrylatüberzug polymerisiert werden. Auch mit nach diesem Verfahren beschichteten Pigmenten lassen sich keine ausreichend lagerstabilen, wäßrigen Lack- oder Druckfarben herstellen. Abgesehen davon, daß bei diesen Pigmenten die durch die Silanbehandlung vermittelte Haftung des Kunstharzüberzuges auf dem Pigment unbefriedigend ist, scheint auch die Struktur des Acrylatüberzuges gegenüber dem Eindringen von Wasser und Chemikalien nicht ausreichend dicht zu sein. In der genannten US-PS ist zwar offenbart, daß mit dem Siliziumatom des Silans eine hydrolysierbare Gruppe verbunden sein soll und daß ein Zusammenhang zwischen der Hydrolyse der Silane und dem pH-Wert der Silanlösung besteht. Spezielle Angaben für eine zielgerichtete Durchführung der Hydrolyse sind jedoch in der US-Patentschrift nicht enthalten.

Ausgehend von dem zuletzt genannten Stand der Technik betrifft die vorliegende Erfindung zunächst ein neues, kunstharzbeschichtetes Metallpigment, insbesondere auf Aluminiumbasis, bei dem die Haftvermittlung zwischen der Oberfläche der Metallteilchen und dem Kunstharzüberzug ebenfalls über eine siliziumorganische Verbindung zustandekommt. Die Erfindungsaufgabe ist darin zu sehen, daß ein solches kunstharzüberzogenes Metallpigment so weiterentwickelt wird, daß es aufgrund einer verbesserten Haftung des Kunstharzüberzuges auf dem Pigment und auch wegen der dichten Struktur des Kunstharzüberzuges eine hohe chemische Beständigkeit aufweist und sich deshalb im besonderen Maße zur Herstellung von lagerstabilen, wäßrigen Metallanstrichmitteln eignet.

Die Lösung der Erfindungsaufgabe besteht darin, daß die Oberfläche der Pigmentteilchen mit einer an dieser

kovalent gebundenen Siloxanbeschichtung versehen ist, an die ein dreidimensional vernetzter Kunstharzüberzug kovalent gebunden ist. Zur Herstellung eines solchen Metallpigments kann erfindungsgemäß so vorgegangen werden, daß die Oberfläche der Pigmentteilchen in einer ersten Stufe mit einer zu einem Siloxan umsetzbaren siliziumorganischen Verbindung (Silanabkömmling) behandelt wird, die mindestens eine organische, reaktive Gruppierung enthält, hiernach die siliziumorganische Belegung der Pigmentteilchen in einer nächsten Stufe unter Verwendung eines Hydrolysekatalysators und unter Zugabe von Wasser durch Hydrolyse und anschließende Kondensation in eine Siloxanbeschichtung umgewandelt und diese in einer weiteren Stufe mit einer mit der vorerwähnten reaktiven Gruppierung umsetzbaren, niedermolekularen Verbindung bzw. Verbindungen unter solchen Bedingungen zur Reaktion gebracht wird, daß sich ein dreidimensional vernetzter Kunstharzüberzug bildet.

Es hat sich gezeigt, daß eine besonders gute Haftung des Kunstharzüberzuges auf den Pigmentteilchen dann erreicht wird, wenn die Hydrolyse und Kondensation der in der ersten Stufe eingesetzten und an der Pigmentoberfläche adsorbierten Silanverbindung zu der Siloxanbeschichtung möglichst quantitativ erfolgt. Die Umwandlung des Silans zu dem Siloxan wird deshalb vorzugsweise mit einer Wassermenge durchgeführt, die mindestens der Menge entspricht, die stöchiometrisch für eine solche vollständige Umwandlung erforderlich ist. Als Hydrolysekatalysator kommen vorzugsweise Verbindungen aus der Gruppe Phosphonsäuren und Phosphorsäuren, beispielsweise 2-Carboxyethanphosphonsäure, 2-Aminoethanphosphonsäure und Octanphosphonsäure in Betracht. Hierbei ergibt sich der zusätzliche Vorteil, daß die Phosphor- und Phosphonsäuren nicht nur als Katalysator wirken, sondern auch in der Lage sind, die Aluminiumoberfläche zusätzlich zu stabilisieren, falls der Siloxanüberzug Fehlstellen aufweisen sollte. Als Hydrolysekatalysatoren können aber auch Säuren oder Basen wie beispielsweise Essigsäure oder Triethylamin eingesetzt werden. Wenn im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren von der Verwendung eines Hydrolysekatalysators die Rede ist, dann schließt dies auch den Fall ein, daß die für die Belegung der Pigmentoberfläche eingesetzte siliziumorganische Verbindung eine Gruppierung aufweist, die bei der Umwandlung in die Siloxanbeschichtung als Hydrolysekatalysator wirksam ist, so daß sich die gesonderte Zugabe eines solchen Katalysators erübrigt. So findet beim Einsatz von aminofunktionellen Silanen mit Wasser eine autokatalytische Umsetzung zu Siloxanen statt.

Die Menge der für die Belegung der Metallteilchen verwendeten siliziumorganischen Verbindung soll mindestens so groß sein, daß sich eine monomolekulare Schicht auf den Teilchen ausbilden kann. Hierbei ist die Größe und Form der Metallteilchen zu berücksichtigen. Diese liegen im allgemeinen in Form von Schuppen bzw. Blättchen vor.

In den Unteransprüchen sind die für die Anwendung der Erfindung beispielsweise bzw. vorzugsweise in Betracht gezogenen siliziumorganischen Verbindungen ihrer Gattung nach angegeben. In diesem Rahmen seien als spezielle siliziumorganische Verbindungen genannte:

3-Aminopropyl-trimethoxysilan, N-Methyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyl-triethoxysilan, 3-Aminopropyltris(2methoxy-ethoxy-ethoxy-silan), N-Aminoethyl-3-aminopropyl-trimethoxysilan, 3-Methacryloxypropyl-trimethoxysilan, 3-Acryloxypropyl-trimethoxysilan, 3-Glycidioxypropyl-trimethoxysilan, 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan, 3-Mercaptopropyltriethoxysilan, 3-Mercaptopropyl-methyldimethoxysilan, Vinyltrichlorsilan, Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan und Vinyl-tris (2-methoxyethoxy) silan. Diese Silane können allein oder in Kombination verwendet werden.

Die erfindungsgemäß eingesetzten siliziumorganischen Verbindungen wie auch die aus ihnen durch Hydrolyse und Kondensation hervorgehenden Siloxane besitzen reaktive Gruppen, die mit niedermolekularen, als sogenannte Vernetzer wirkenden Verbindungen unter solchen Bedingungen zur Reaktion gebracht werden können, daß sich ein dreidimensional vernetzter Kunstharzüberzug bildet. Dabei kommt die kovalente Bindung des Kunstharzüberzuges an die als Haftvermittler wirkende Siloxanbeschichtung zustande. Als mit der Siloxanbeschichtung umsetzbare niedermolekulare Verbindungen kommen vorzugsweise solche in Betracht, die in Bezug auf eine Polymerisation, Polykondensation oder Polyaddition mindestens 3 funktionelle Gruppen aufweisen; hierbei handelt es sich vorzugsweise um ethylenische Doppelbindungen, wie sie beispielsweise in Allylgruppen vorkommen.

In der nachfolgenden Tabelle sind Beispiele für erfindungsgemäß anwendbare Kombinationen von reaktiven Gruppierungen an dem organischen Rest der eingesetzten siliziumorganischen Verbindungen und von funktionellen Gruppierungen an den mit der Siloxanbeschichtung umgesetzten niedermolekularen Verbindungen (Vernetzer) angegeben.

Reaktive Gruppierung am organischen Rest der siliziumorganischen Verbindung	Funktionelle Gruppierungen an der niedermolekularen Verbindung	
Amino	Epoxi, Isocyanat, Phenol	
Epoxi	Amin	
Acryl, Methacryl, Vinyl	Acryl, Methacryl, Vinyl, Allyl	
Mercapto	Olefin, Isocyanat, Epoxi	

Als von der Erfindung bevorzugte niedermolekulare Verbindungen bzw. Vernetzer seien genannt: Trimethylolpropantrimethacrylat, Trimethylolpropantriacyrlat, Tetramethylolmethantriacyrlat, Tetramethylolmethantetraacyrlat und oligomere Polyallylglycidylether.

Aluminiumpigmente mit einer besonders hohen Stabilität gegen Wasser und Chemikalien erhält man, wenn die Pigmentoberfläche zuerst mit einer acryl-, methacryl- oder vinylfunktionellen Siloxanschicht überzogen wird, die dann in einer radikalischen Polymerisation durch Zugabe eines Radikalstarters und einer Verbindung,

die mindestens 3 reaktive Acryl-, Methacryl-, Vinyl- oder Allylgruppen enthält, mit dem Kunstharzüberzug versehen wird. Dabei kann sich die Vernetzung je nach Zahl und Art der reaktiven Gruppierung der Siloxanbeschichtung bis in diese hinein erstrecken.

Als erfindungsgemäß einsetzbare Radikalstarter kommen die für diesen Zweck bekannten Peroxide und Azo-Verbindungen, beispielsweise 2,2-Azobis (2-methylpropannitril) in Betracht.

Zur praxisnahen Stabilitätsprüfung der erfindungsgemäß beschichteten Aluminiumpigmente gegen Wasser und Chemikalien dient der sogenannte "Kochtest". Bei diesem Test werden 1,5 g Aluminiumpaste in 10 g Butylglycol vordispersiert und dann zu 150 g siedendem Wasser in eine gasdicht verschließbare Apparatur gegossen. Als Maß für die Stabilität wird die Zeit gemessen, in der durch Reaktion des Aluminiumpigments mit dem Wasser 400 ml Wasserstoff entwickelt werden. Während konventionelle, d. h. nicht stabilisierte Aluminiumpigmente beim Kochtest in wenigen Minuten abreagieren, erreichen die erfindungsgemäß beschichteten Pigmente Kochtestzeiten von mehr als 10 h.

Die Erfindung wird durch nachstehend beschriebene Beispiele noch näher erläutert:

Beispiel 1

190 g einer Aluminiumpigmentpaste mit einem Metallgehalt von 65% und einer mittleren Teilchengröße von 18 µm (Stapa Metallux 8154 der Eckart-Werke) werden in 600 g Testbenzin dispergiert und auf 120°C erhitzt. Man gibt zuerst 3,8 g 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan in 10 g Testbenzin und anschließend 0,15 g Vinylphosphonsäure in 10 g Testbenzin, 0,15 g Wasser und 2,5 g 2-Butanol zu und rührt noch 1 h bei 120°C. Hiernach werden zuerst 6 g Trimethylolpropantrimethacrylat in 10 g Testbenzin und anschließend während 30 min eine Aufschlammung von 0,2 g 2,2-Azobis (2-methylpropannitril) in 5 g Testbenzin zugegeben. Danach rührt man noch 5 h bei 120°C und läßt dann 2 h unter Rühren abkühlen. Das beschichtete Pigment wird mittels einer Nutsche von der Reaktionsmischung abgetrennt und auf einen Festkörpergehalt von ca. 70% gebracht. Durch Zugabe von Testbenzin wird eine Pigmentpaste mit 65% Festkörperanteil hergestellt, die im Kochtest eine Zeit von mehr als 24 h erreicht.

Beispiel 2

128 g der in Beispiel 1 eingesetzten Aluminiumpigmentpaste werden in 520 g Testbenzin dispergiert und auf 120°C erhitzt. Man gibt 2,5 g 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan in 10 g Testbenzin und anschließend 0,1 g Octanphosphonsäure in 10 g Testbenzin, 0,1 g Wasser und 3,5 g 2-Butanol zu und rührt noch 1 h bei 120°C. Hiernach werden zunächst 4,7 g Trimethylolpropantrimethacrylat in 10 g Testbenzin und anschließend während 30 min eine Aufschlammung von 1,0 g 2,2-Azobis (2-methylpropannitril) in 5 g Testbenzin zugegeben. Danach rührt man noch 5 h bei 120°C und läßt dann 2 h unter Rühren abkühlen. Das beschichtete Pigment wird mittels einer Nutsche von der Reaktionslösung abgetrennt und auf einen Festkörpergehalt von ca. 70% gebracht. Durch Zugabe von Testbenzin wird eine Pigmentpaste mit 65% Festkörperanteil hergestellt, die im Kochtest eine Zeit von mehr als 20 h erreicht.

Beispiel 3

Gemäß der Arbeitsweise des Beispiels 2 wurde eine beschichtete Aluminiumpigmentpaste unter Verwendung von 0,1 g 2-Carboxyethanphosphonsäure anstelle von 0,1 g Octanphosphonsäure hergestellt. Die Pigmentpaste erreicht im Kochtest eine Zeit von mehr als 21 h.

Beispiel 4

Gemäß der Arbeitsweise des Beispiels 2 wurde eine beschichtete Aluminiumpigmentpaste unter Verwendung von 0,1 g 2-Aminoethanphosphonsäure anstelle von Octanphosphonsäure hergestellt. Die Pigmentpaste erreicht im Kochtest eine Zeit von mehr als 21 h.

Beispiel 5

Gemäß der Arbeitsweise des Beispiels 2 wurde eine beschichtete Aluminiumpigmentpaste unter Verwendung von 0,1 g Vinylphosphonsäure anstelle von Octanphosphonsäure und unter Verwendung von 4,7 g Trimethylolpropantriacyrlat anstelle von Trimethylolpropantrimethacrylat hergestellt. Die Pigmentpaste erreicht im Kochtest eine Zeit von mehr als 19 h.

Beispiel 6

128 g der in Beispiel 1 eingesetzten Aluminiumpigmentpaste werden in 520 g Testbenzin dispergiert und auf 120°C erhitzt. Man gibt zuerst 2,5 g 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan in 10 g Testbenzin und anschließend 0,1 g Vinylphosphonsäure in 10 g Testbenzin, 0,1 g Wasser und 2,5 g 2-Butanol zu und rührt noch 1 h bei 120°C. Hiernach werden zunächst 10 g Trimethylolpropantrimethacrylat in 10 g Testbenzin zugegeben und anschließend während 30 min eine Aufschlammung von 1,0 g 2,2-Azobis (2-methylpropannitril) in 5 g Testbenzin. Danach rührt man noch 5 h bei 120°C und läßt dann 2 h unter Rühren abkühlen. Das beschichtete Pigment wird mittels einer Nutsche von der Reaktionslösung abgetrennt und auf einen Festkörpergehalt von ca. 70% gebracht. Durch Zugabe von Testbenzin wird eine Pigmentpaste mit einem Festkörpergehalt von 65% hergestellt,

die im Kochtest eine Zeit von mehr als 20 h erreicht.

Beispiel 7

Gemäß der Arbeitsweise des Beispiels 6 wurde eine beschichtete Aluminiumpigmentpaste unter Verwendung von 10 g eines handelsüblichen Polyallylglycidylethers (XI 100 von Monsanto) anstelle von 10 g Trimethylpropantrimethacrylat hergestellt. Die Pigmentpaste erreicht im Kochtest eine Zeit von mehr als 10 h.

Patentansprüche

1. Kunstharzbeschichtetes Metallpigment, insbesondere Aluminiumpulver, **gekennzeichnet durch** eine an der Oberfläche der Pulverteilchen kovalent gebundene Siloxanbeschichtung, an der ein dreidimensional vernetzter Kunstharzüberzug kovalent gebunden ist.
2. Metallpigment nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Siloxanbeschichtung eine Mindestdicke aufweist, die einer monomolekularen Belegung der Oberfläche der Pigmentteilchen entspricht.
3. Metallpigment nach einem oder beiden der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Kunstharzüberzug aus einer niedermolekularen Verbindung bzw. Verbindungen erhältlich ist, die für eine Polymerisation, Polyaddition oder Polykondensation mindestens 3 funktionelle Gruppierungen aufweisen.
4. Metallpigment nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die kovalente Bindung des Kunstharzüberzuges an der Siloxanbeschichtung durch Umsetzung eines organischen, reaktiven Rests bzw. Reste der Siloxanmoleküle mit der den Kunstharzüberzug bildenden niedermolekularen Verbindung bzw. Verbindungen erhältlich ist.
5. Metallpigment nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Rest der Siloxanmoleküle mindestens eine für eine Polymerisation, Polyaddition oder Polykondensation reaktive Gruppierung aufweist.
6. Verfahren zur Herstellung eines Metallpigments nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche der Pigmentteilchen in einer ersten Stufe mit einer zu einem Siloxan umsetzbaren, siliziumorganischen Verbindung behandelt wird, die mindestens eine organische, reaktive Gruppierung enthält, hiernach die siliziumorganische Belegung der Pigmentteilchen in einer nächsten Stufe unter Verwendung eines Hydrolysekatalysators und unter Zugabe von Wasser durch Hydrolyse und anschließende Kondensation in eine Siloxanbeschichtung umgewandelt und diese in einer weiteren Stufe mit einer mit der vorerwähnten reaktiven Gruppierung umsetzbaren, niedermolekularen Verbindung bzw. Verbindungen unter solchen Bedingungen zur Reaktion gebracht wird, daß sich ein dreidimensional vernetzter Kunstharzüberzug bildet.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge der in der ersten Stufe eingesetzten siliziumorganischen Verbindung unter Berücksichtigung der Größe und Form der Pigmentteilchen so bemessen wird, daß sich mindestens eine monomolekulare Belegung auf der Pigmentoberfläche ausbildet.
8. Verfahren nach einem oder beiden der vorhergehenden Ansprüche 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrolyse mit einer Wassermenge durchgeführt wird, die mindestens der Menge entspricht, die stöchiometrisch für eine vollständige Umwandlung der siliziumorganischen Belegung in die Siloxanbeschichtung erforderlich ist.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Hydrolysekatalysator eine Verbindung aus der Gruppe der Phosphonsäuren und Phosphorsäuren verwendet wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Hydrolysekatalysator eine Verbindung aus der Gruppe 2-Carboxyethanphosphonsäure, 2-Aminoethanphosphonsäure und Octanphosphonsäure verwendet wird.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die reaktive Gruppierung der siliziumorganischen Verbindung durch Polymerisation, Polyaddition oder Polykondensation mit der den Kunstharzüberzug bildenden niedermolekularen Verbindung bzw. Verbindungen umgesetzt wird.
12. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche 6 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß für die Umsetzung mit der reaktiven Gruppierung der siliziumorganischen Verbindung eine niedermolekulare Verbindung verwendet wird, die für eine Polymerisation, Polyaddition oder Polykondensation mindestens 3 funktionelle Gruppierungen aufweist.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die niedermolekulare Verbindung mindestens 3 ethylenische Doppelbindungen aufweist.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die ethylenischen Doppelbindungen durch Acryl- und/oder Methacrylgruppen gebildet werden.
15. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die ethylenischen Doppelbindungen durch Allylgruppen gebildet werden.
16. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche 6 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die in der ersten Stufe eingesetzte siliziumorganische Verbindung die Formel R_4-nSiX_n aufweist, worin n die Zahl 2 oder 3 bedeutet und R für einen organischen Rest mit der reaktiven Gruppierung und X für einen hydrolysierbaren Substituenten oder eine hydrolysierbare Gruppierung steht.
17. Verfahren nach Anspruch 11 und 16, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Rest R mindestens eine ethylenische Doppelbindung, eine Amino-, Mercapto-, Epoxi-, Hydroxyl- oder Isocyanatgruppe enthält.

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Rest R eine Acryl- und/oder Methacrylgruppe enthält.

19. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß X für Cl-, CH_3O -, $\text{C}_2\text{R}_5\text{O}$ -, CH_3COO -, CH_3O ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$)₂- oder $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{O}$ - steht.

20. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die niedermolekulare Verbindung aus der folgenden Gruppe ausgewählt wird: Trimethylolpropantrimethacrylat, Trimethylolpropantriacyrat, Tetramethylolmethantriacyrat, Tetramethylolmethantetraacyrat und Polyallylglycidylether.

21. Verwendung eines Metallpulvers nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 5 oder erhältlich nach einem Verfahren gemäß der Ansprüche 6 bis 20 in Lack-, Farb- und Anstrichmittelzusammensetzungen auf Wasserbasis.